

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-109020

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 G 25/00				
B 01 J 20/02	C			
C 01 G 41/00	A			
53/00	A			

C 04 B 35/48 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全8頁) 最終頁に続く

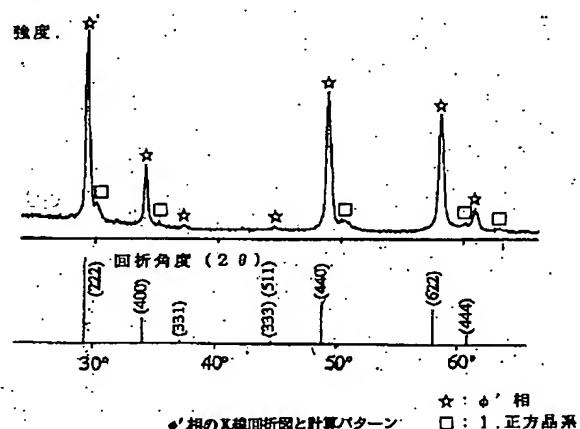
(21)出願番号	特願平6-241661	(71)出願人	000176660 三徳金属工業株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(22)出願日	平成6年(1994)10月5日	(72)発明者	八尾伸也 大阪府吹田市山手町3-17 B-308
		(72)発明者	横井英雄 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 酒井一 (外1名)

(54)【発明の名称】酸素吸収・放出能を有する複合酸化物

(57)【要約】

【構成】酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム4.99～98.99重量%、酸化ジルコニウム1～9.5重量%及び酸化ハフニウム0.01～2.0重量%を含み、結晶相として ϕ' 相を有し、且つ400～700°Cにおいて100 μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【効果】前記複合酸化物は、400～700°Cの温度範囲において、100 μmol/g以上の優れた酸素吸収・放出能を示し、従来の酸化セリウム及びセリウム、ジルコニウム複合酸化物に代えて触媒分野及び機能性セラミックス分野において極めて有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム4.99～9.8.99重量%、酸化ジルコニウム1～9.5重量%及び酸化ハフニウム0.01～2.0重量%を含み、結晶相として ϕ' 相を有し、且つ400～700℃において100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【請求項2】 前記複合酸化物が、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を含むことを特徴とする請求項1記載の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス清浄用触媒、機能性セラミックス等に利用可能であり、特に優れた酸素吸収・放出能を有する新規形態の複合酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、酸化セリウムは排ガス清浄用触媒、セラミックス等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気下で酸素吸収し、還元雰囲気下で酸素放出するという酸化セリウムの特性を利用して、排ガス成分であるHC/CO/NOx等に対する浄化率の向上等が行われている。またセラミックス分野においては前記酸化セリウムの特性を利用して、他の元素との混合物、化合物として固体電解質等の導電性セラミックス等に利用されている。このような従来の酸化セリウムの調製法としては、例えばセリウムの硝酸塩溶液又は塩化物溶液に、ショウ酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈殿物を濾別、洗浄、乾燥及び焼成する方法等が知られている。

【0003】 しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムを主成分とする複合酸化物は、酸素吸収・放出能を有するものの、400～700℃においては十分な酸素吸収・放出ができず、またそれ以上の高温加熱後においては性能が低下する等の欠点がある。

【0004】 ところで、従来、高酸素吸収・放出能を有するセリウム、ジルコニウム複合酸化物（特開平5-105428号公報）が知られている。これらの結晶構造を、後述する比較例で詳細に調査したところ、CaF₂構造相、h-terragonal(h-正方晶系)の ϕ 相、monoclinic(单斜晶系)の ϕ' 相の混合相であることが判明している（図6参照）。一方結晶相として、tetragonalの ϕ 相が知られている（V. Longo and D. Minichelli: J. Amer. Ceramic Soc., 56(1973), 600. ; P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado and C. Pascual: J. Materials Sci., 25(1990), 5001.）。この相は993Kで数か月焼鈍することに

より初めて生成すると報告されており、生成した ϕ 相には同量のh-tetragonal相とCaF₂構造相が含有されている。またこの文献においては、この ϕ 相は高温で分解するとされている。即ち結晶構造の相違により、種々の高酸素吸収・放出能を示す複合酸化物が研究されており、現在更に優れた酸素吸収・放出能を示す複合酸化物の開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた酸素吸収・放出能を有し、且つ酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含み、結晶相として ϕ' 相を有する新規な複合酸化物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム4.99～9.8.99重量%、酸化ジルコニウム1～9.5重量%及び酸化ハフニウム0.01～2.0重量%を含み、結晶相として ϕ' 相を有し、且つ400～700℃において100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物が提供される。

【0007】 以下本発明を更に詳細に説明する。本発明の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物（以下複合酸化物Aと称す）は、必須成分として酸化セリウム4.99～9.8.99重量%、酸化ジルコニウム1～9.5重量%及び酸化ハフニウム0.01～2.0重量%を含有する。この際各成分の含有割合が前記範囲外の場合には、十分に所望の性能を発揮することができない。更に前記必須成分以外に、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物等の他の金属酸化物を含有させることもできる。他の金属酸化物の含有割合は、複合酸化物Aの全重量に対して、0～10重量%であるのが好ましい。

【0008】 本発明の複合酸化物Aは、400～700℃の温度範囲において、100μmol/g以上、好ましくは150μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する。このような酸素吸収・放出能は、複合酸化物A中のセリウムの価数が、製造時4価であり、水素気流中等の還元下で加熱することにより3価となり、この価数変化によって生じる。また含有されるジルコニウム及びハフニウムは、セリウムの酸素吸収・放出能を促進する成分であって、その価数は4価で一定である。

【0009】 また本発明の複合酸化物Aは、これまで報告されていない新規な結晶構造である ϕ' 相を有する。この ϕ' 相は、CaF₂構造のユニットを8個組合せた格子定数がおよそ2倍の構造をしており、計算で算出し

たX線回折パターンの(222)面、(400)面、(331)面、(333)面、(511)面、(440)面、(622)面及び(444)面にピークを示す結晶相である。しかしこの ϕ' 相の同定にあたっては、前記X線回折図(331)面、(333)面及び(511)面のピークが組成によって小さく、X線回折の感度が弱い場合、これらの面のピークが出現しないことがある。しかし、これらのピークの存在にかかわらず、他の大きなピークで同定することができる。類似相として、前述のtetragonalの ϕ 相が知られているが、この ϕ 相は、後述する計算で出したX線回折パターンと測定結果を示す図3及び図4のX線回折図を比較することにより、 ϕ' 相とは異相であることが判る。要するに本発明の複合酸化物Aは、このような新規な ϕ' 相を有する從来知られていない複合酸化物である。

【0010】本発明の複合酸化物Aを調製するには、まず第1次複合酸化物を得た後、加熱還元処理及び加熱酸化処理を行う方法等により得ることができる。

【0011】前記第1次複合酸化物を得るには、例えばセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオン、更に必要に応じて前記他の金属酸化物を構成する金属元素イオンを含む溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液を混合し、まずセリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合塩沈殿物を調製する。該セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液は、例えば硝酸セリウム水溶液とハフニウム含有ジルコニウム硝酸塩水溶液とを混合する方法等により得ることができる。また、この際必要に応じてチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の他の希土類金属イオン又はこれらの混合イオンを含む溶液を混合することもできる。

【0012】前記セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液の濃度は、各イオンを酸化物換算して、好ましくは30～200g/リットル、特に好ましくは50～100g/リットルの範囲であり、またセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオン、更に必要に応じて添加混合する他の金属イオンの配合割合は、各イオンを酸化物としての重量比で換算して、4.99～98.99:1～95:0.01～20:0～10である。

【0013】更に前記セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に混合する溶液の濃度は、アンモニア水溶液の場合、好ましくは1～2N、特に好ましくは1～1.5N、重炭酸アンモニウム水溶液の場合、好ましくは50～200g/リットル、特に好ましくは100～150g/リットル、シュウ酸

水溶液の場合、50～100g/リットル、特に好ましくは50～60g/リットルの範囲である。また前記セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液とアンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液との混合割合は、それぞれ重量比で、1:1～1:10が好ましい。この際得られる複合塩沈殿物は、例えば複合水酸化物、複合炭酸塩等である。

【0014】次いで前記複合塩沈殿物を300℃以上、10好ましくは300～1000℃において1～10時間焼成することにより、第1次複合酸化物を得ることができる。また複合塩沈殿物を予め水熱処理等してから前記焼成工程を行うこともできる。該水熱処理は、通常オートクレーブ等により実施でき、その際の温度は100～135℃、処理時間は0.5～1時間の範囲であるのが望ましい。

【0015】また第1次複合酸化物は、次の方法によつても得ることができる。具体的には例えば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、若しくはハフニウム含有酸化ジルコニウム及び必要に応じて前記他の金属酸化物を、重量比で、酸化セリウム4.99～98.99:酸化ジルコニウム1～95:酸化ハフニウム0.01～20:他の金属酸化物0～10の割合で秤量後、均一に混合する。混合には通常のボールミル等を用いるのが好ましい。次に均一に混合した酸化物を加圧成形機で、好ましくは200～1000kg/cm²の圧力でペレット状に加圧成形後、700～1500℃で、1～10時間加熱焼結する。次いで焼結体を取り出し、ボールミル等の粉碎機で、好ましくは1.0～100μmに粉碎する方法等によって第1次複合酸化物を得ることもできる。

【0016】続いて前記第1次複合酸化物を加熱還元処理するが、この加熱還元処理を行う前に、第1次複合酸化物に付着した不純物を除去しておくのが好ましい。該不純物の除去は、例えば第1次複合酸化物を真空加熱炉に装填し、真空引きの後、酸素ガス等を導入し、好ましくは200～1000℃において0.5～10時間保持する方法等により行うことができる。

【0017】前記加熱還元処理は、例えばまず真空加熱炉に第1次複合酸化物を装填し、真空引きの後、水素、一酸化炭素等の還元気体を導入・充填し、還元気体雰囲気中で、好ましくは600～1000℃、0.5～10時間加熱する方法等により行うことができる。この際、加熱時に、必要に応じて還元気体を流入させることもできる。使用する還元気体は、不活性気体で希釈されても良い。不活性気体で希釈する場合の還元気体濃度は、1%以上であるのが好ましい。また前記第1次複合酸化物に、炭素粉等の還元剤を混合し、好ましくは800～1300℃で、1～10時間加熱処理する方法等によつても加熱還元処理を行うことができる。この際前記

還元剤の混合量は、第1次複合酸化物中のセリウム量に対して、1～1.5倍当量の範囲であるのが好ましい。

【0018】次いで前記還元加熱処理終了後、加熱酸化処理を行うことにより、本発明の ϕ' 相を有する複合酸化物を得ることができる。該加熱酸化処理は、前記加熱還元処理後、好ましくは再度真空引きを行って、残存する還元気体を除去し、次いで、空気又は酸素ガス等の酸化気体を導入し、酸化気体雰囲気中で600～850℃、0.5～10時間加熱する方法等により行うことができる。この際、加熱時に、必要に応じて酸化気体を流入させることもできる。前記加熱還元処理及び加熱酸化処理は、2～3回繰り返すことができる。

【0019】

【発明の効果】本発明の複合酸化物Aは、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを必須成分として含み、結晶相として新規な ϕ' 相を有するので、400～700℃の温度範囲において、100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を示す。従って、従来の酸化セリウム及びセリウム、ジルコニウム複合酸化物に代えて触媒分野及び機能性セラミックス分野において極めて有用である。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

【実施例1】高純度硝酸セリウム溶液（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）を水に溶解して調製した酸化セリウム濃度300g/リットルの硝酸セリウム水溶液97mlに、硝酸ジルコニウム溶液（第一希元素株式会社製：純度99.9%）を水に溶解して調製した酸化ジルコニウム濃度25重量%の硝酸ジルコニウム水溶液55mlと、硝酸ハフニウム（和光純薬工業株式会社製：純度97%）を水に溶解して調製した酸化ハフニウム濃度10g/リットルの硝酸ハフニウム水溶液24mlとを混合し、Ce:Zr:Hf=89.7:10:0.3（重量比）であって、複合酸化物濃度50g/リットルのセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオン含有溶液を調製した。次いで得られた溶液1リットルに、別に調製した150g/リットル重炭酸アンモニウム水溶液1リットルを添加混合し、セリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合炭酸塩の沈殿物を得た。得られた複合炭酸塩を300℃で5時間焼成し、セリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有第1次複合酸化物50gを得た。

【0022】この第1次複合酸化物を真空加熱炉に装填し、真空引きの後、純酸素ガスを導入して900℃に加熱し、1時間保持して付着している不純物を除去した。その後100℃まで降温させて真空引きを行い、酸素ガスを脱ガスしてからアルゴンガス希釈10%水素ガスを導入し、1000℃、5時間加熱した。次いで600℃

に降温し、真空引きの後、酸素ガスを導入して、600℃で5時間加熱し、複合酸化物を合成した。得られた複合酸化物を、「固体電解質を用いた閉回路酸素分析手法によるプラセオジム酸化物薄膜の相変化の検出」（八尾伸也、幸塚善作：電気化学（電気化学協会誌）61, No. 2, P262(1993)）に示される電気化学的酸素ポンプ式閉回路酸素分析装置を用いて酸素吸収・放出能特性を測定した。結果を図1に示す。図1から酸素吸放出量を読みとった値を表1に示す。またX線回折装置（島津製作所社製）で結晶構造の回析を行ったところ ϕ' 相を有していることが確認できた。その結果を図2に示す。更に得られた複合酸化物の組成を測定したところ、酸化セリウム58.2重量%、酸化ジルコニウム41.3重量%、酸化ハフニウム0.5重量%であった。

【0023】

【実施例2】複合酸化物の組成を、酸化セリウム48.1重量%、酸化ジルコニウム51.3重量%、酸化ハフニウム0.6重量%となるように各原材料の配合量を代えた以外は、実施例1と同様に処理して複合酸化物を得、各測定を行った。結果を実施例1と同様に図1、図2及び表1に示す。

【0024】

【実施例3】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）21.4gと、酸化ハフニウム1.17重量%を含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製：酸化ジルコニウム純度98.83重量%）28.6gをボールミルで混合後、加圧成形機で成形圧500kg/cm²で処理してペレットを成形後、大気中1500℃で5時間焼結した。このペレットをボールミルで粉碎し、第1次複合酸化物を得た。次に実施例1と同様に、真空加熱炉に装填し、真空引きの後、純酸素ガスを導入して、900℃に加熱して1時間保持し、付着している不純物を除去した。その後100℃まで降温させ、真空引きの後、酸素ガスを脱ガスしてからアルゴンガス希釈10%水素ガスを導入して1000℃、5時間加熱した。次いで600℃に降温して真空引きの後、酸素ガスを導入し、600℃、5時間加熱することにより複合酸化物を合成した。

【0025】得られた複合酸化物について実施例1と同様に、酸素吸放出特性を測定した。結果を図1に示す。図1から酸素吸放出量を読み取った。その結果を表1に示す。また実施例1と同様に結晶構造の回析を行ったところ、 ϕ' 相が確認された。結果を図2に示す。得られた複合酸化物の組成は、酸化セリウム42.8重量%、酸化ジルコニウム56.5重量%、酸化ハフニウム0.7重量%であった。

【0026】

【実施例4】複合酸化物の組成を、酸化セリウム25.8重量%、酸化ジルコニウム73.3重量%、酸化ハフニウム0.9重量%となるように各原材料の配合量を代

えた以外は、実施例3と同様に処理して複合酸化物を得、各測定を行った。結果を実施例3と同様に図1、図2及び表1に示す。

【0027】

【実施例5】実施例1で調製した硝酸セリウム水溶液79mlと、ジルコニウム全量に対してハフニウムを1.17重量%含有する硝酸ジルコニウム含有溶液を水に溶解して調製した酸化ジルコニウム濃度25重量%の硝酸ジルコニウム含有水溶液6.8mlと、硝酸イットリウム（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）を水に溶解して調製した酸化イットリウム濃度100g/リットルの硝酸イットリウム水溶液8mlとを混合し、Ce : Zr : Hf : Y = 49.9 : 47.8 : 0.7 : 1.6（重量比）であって、複合酸化物濃度50g/リットルとしたセリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン及びイットリウムイオン含有溶液を調製した。次いで、実施例1と同様に行って第1次複合酸化物50gを得た。

【0028】この第1次複合酸化物を真空加熱炉に装填し、真空引きの後、純酸素ガスを導入し、900℃に加熱して1時間保持し、付着している不純物を除去した。その後100℃まで降温させ、真空引きを行い、酸素ガスを脱ガスしてからアルゴンガス希釈10%水素ガスを導入して900℃、5時間加熱した。次いで600℃に降温して真空引きし、酸素ガスを導入し、600℃、5時間加熱して複合酸化物を合成した。

【0029】得られた複合酸化物について実施例1と同様に、酸素吸放出特性を測定した。結果を表1に示す。また実施例1と同様に結晶構造の回析を行ったところ、 ϕ' 相が確認された。また複合酸化物の組成は、酸化セリウム47.6重量%、酸化ジルコニウム50.2重量%、酸化ハフニウム0.6重量%、酸化イットリウム1.6重量%であった。

【0030】

【実施例6】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）24.0gと、酸化ハフニウムを1.17重量%含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製：酸化ジルコニウム純度98.83重量%）2

5.6gと、一般市販酸化カルシウム（純度99.9%）0.4gとをボールミルで混合後、加圧成形機で成形圧500kg/cm²としてペレットを成形後、大気中1500℃で5時間焼結した。このペレットをボールミルで粉碎し、第1次複合酸化物を得た。次に実施例1と同様に、真空加熱炉に装填し、真空引きの後、純酸素ガスを導入、900℃に加熱して1時間保持し、付着している不純物を除去した。その後100℃まで降温させ、真空引きを行い、酸素ガスを脱ガスしてからアルゴンガス希釈10%水素ガスを導入して1000℃、5時間加熱した。次いで600℃に降温して真空引きの後、酸素ガスを導入し、600℃、5時間加熱して複合酸化物を合成した。

【0031】得られた複合酸化物について、実施例1と同様に酸素吸放出特性を測定した。結果を表1に示す。また実施例1と同様に結晶構造の回析を行ったところ、 ϕ' 相が確認された。結果を図3に示す。比較として、第1次複合酸化物についてX線回折を行ったところ、 ϕ' 相は確認されず、 ϕ 相が確認された。その結果を図4に示す。図3及び図4を比較することにより、 ϕ' 相が ϕ 相とは異相であることが判る。更に得られた複合酸化物の組成は、酸化セリウム48.0重量%、酸化ジルコニウム50.6重量%、酸化ハフニウム0.6重量%、酸化カルシウム0.8重量%であった。

【0032】

【比較例1及び2】実施例1及び2で調製した第1次複合酸化物に対して加熱還元処理及び加熱酸化処理を行わなかったものに対し、X線回折及び酸素吸放出能特性の測定を実施例1と同様に行った。結果をそれぞれ図5、図6及び表1に示す。

【0033】

【比較例3及び4】実施例3及び4で調製した第1次複合酸化物に対して加熱還元処理及び加熱酸化処理を行わなかったものに対し、X線回折及び酸素吸収・放出能特性の測定を実施例3と同様に行った。結果をそれぞれ図5、図6及び表1に示す。

【0034】

【表1】

	組成(酸素物質量%)					酸素吸放出能 酸素μmol/g
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	
実施例 1	58.16	41.35	0.49	—	—	1.112
〃 2	48.10	51.30	0.60	—	—	1.073
〃 3	42.81	56.52	0.67	—	—	1.009
〃 4	25.79	73.35	0.86	—	—	638
〃 5	47.63	50.20	0.59	—	1.58	1.053
〃 6	48.02	50.60	0.59	0.79	—	1.071
比較例 1	58.16	41.35	0.49	—	—	463
〃 2	48.10	51.30	0.60	—	—	655
〃 3	42.81	56.52	0.67	—	—	516
〃 4	25.79	73.35	0.86	—	—	408

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1～4で合成した複合酸化物の酸素吸放出能を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例1～4で合成した複合酸化物のX線回折の結果を示すグラフであって、(a)は実施例1のグラフ、(b)は実施例2のグラフ、(c)は実施例3のグラフ、(d)は実施例4のグラフである。

【図3】図3は、実施例6で合成した複合酸化物のX線回折の結果と、 ϕ' 相の計算値によるX線回折パターンとを示すグラフである。

【図4】図4は、実施例6で合成した第1次複合酸化物のX線回折の結果と、 ϕ 相の計算値によるX線回折パターンとを示すグラフである。

【図5】図5は、比較例1～4で合成した複合酸化物の*

*酸素吸放出能を示すグラフである。

【図6】図6は、比較例1～4で合成した複合酸化物のX線回折の結果を示すグラフであって、(e)は比較例1のグラフ、(f)は比較例2のグラフ、(g)は比較例3のグラフ、(h)は比較例4のグラフである。

【符号の説明】

Z 50 : 実施例1

Z 60 : 実施例2

Z 65 : 実施例3

Z 80 : 実施例4

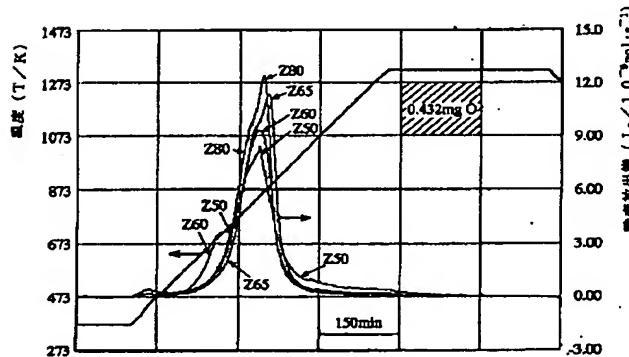
C 50 : 比較例1

C 40 : 比較例2

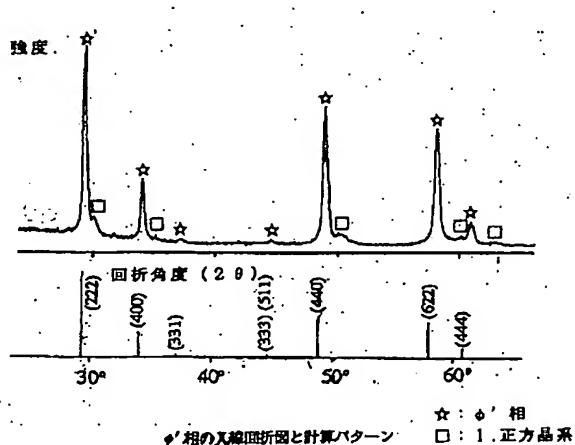
C 35 : 比較例3

C 20 : 比較例4

【図1】

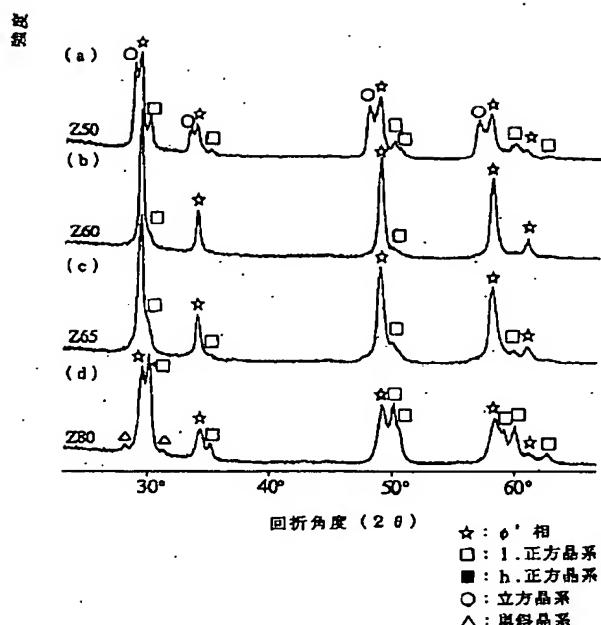


【図3】

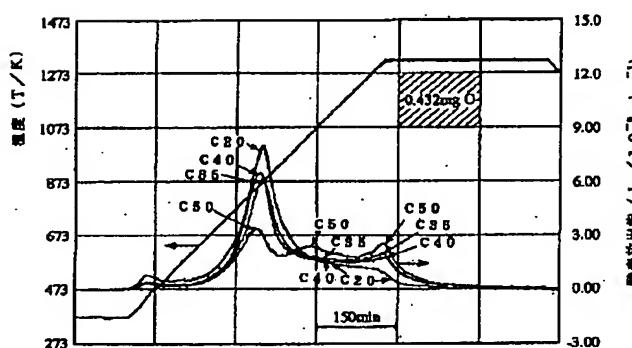


☆ : ϕ' 相
□ : 1. 正方晶系

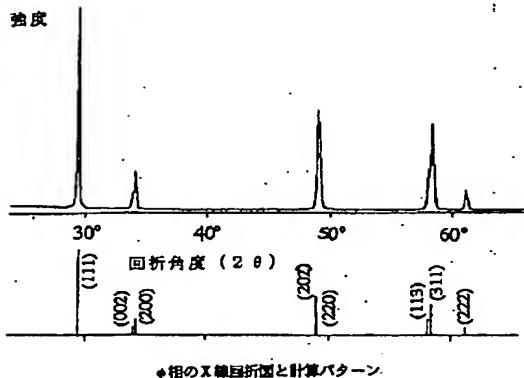
【図2】



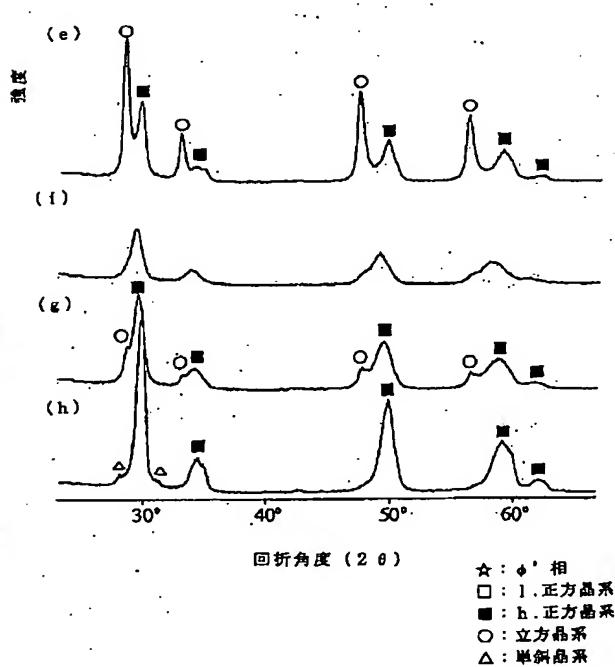
【図5】



【図4】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成7年10月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 前記複合酸化物が、更に酸化チタン、酸

化タンゲステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を含むことを特徴とする請求項1記載の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】ところで、従来、高酸素吸収・放出能を有するセリウム、ジルコニウム複合酸化物（特開平5-105428号公報）が知られている。これらの結晶構造を、後述する比較例で詳細に調査したところ、 CaF_2 構造相、 $h\text{-tetragonal}$ (h -正方晶系の)相、 monoclinic (单斜晶系の)相の混合相であることが判明している（図6参照）。一方結晶相として、tetragonalの ϕ 相が知られている（V. Longo and D. Minichelli: J. Amer. Ceramic Soc., 56(1973), 600. ; P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado and C. Pascual: J. Materials Sci., 25(1990), 5001.）。この相は993Kで数か月焼鈍することにより初めて生成すると報告されており、生成した ϕ 相には同量の $h\text{-tetragonal}$ 相と CaF_2 構造相が含有されている。またこの文献においては、この ϕ 相は高温で分解するとされている。即ち結晶構造の相違により、種々の高酸素吸収・放出能を示す複合酸化物が研究されており、現在更に優れた酸素吸収・放出能を示す複合酸化物の開発が望まれている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

* 【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】以下本発明を更に詳細に説明する。本発明の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物（以下複合酸化物Aと称す）は、必須成分として酸化セリウム4.99～98.99重量%、酸化ジルコニウム1～95重量%及び酸化ハフニウム0.01～20重量%を含有する。この際各成分の含有割合が前記範囲外の場合には、十分に所望の性能を發揮することができない。更に前記必須成分以外に、酸化チタン、酸化タンゲステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物等の他の金属酸化物を含有させることもできる。他の金属酸化物の含有割合は、複合酸化物Aの全重量に対して、0～10重量%であるのが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【表1】

*

	組成(酸化物重量%)					酸素吸放出能 酸素 $\mu\text{mol/g}$
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	
実施例1	58.16	41.35	0.49	—	—	1112
実施例2	48.10	51.30	0.60	—	—	1073
実施例3	42.81	56.52	0.67	—	—	1009
実施例4	25.79	73.35	0.86	—	—	638
実施例5	47.63	50.20	0.59	—	1.58	1053
実施例6	48.02	50.60	0.59	0.79	—	1071
比較例1	58.16	41.35	0.49	—	—	463
比較例2	48.10	51.30	0.60	—	—	655
比較例3	42.81	56.52	0.67	—	—	516
比較例4	25.79	73.35	0.86	—	—	408

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 04 B 35/48
35/50

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109020
(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl. C01G 25/00
B01J 20/02
C01G 41/00
C01G 53/00
C04B 35/48
C04B 35/50

(54) COMPOSITE OXIDE HAVING OXYGEN-ABSORBING AND RELEASING ABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composite oxide having a specific crystal phase and an excellent oxygen-absorbing and releasing ability by adding cerium oxide, zirconium oxide and hafnium oxide in prescribed amounts, respectively.

CONSTITUTION: A cerium nitrate aqueous solution, a hafnium-containing zirconium nitrate salt aqueous solution, if necessary, a solution containing other metal ions, an ammonia aqueous solution, and an ammonium bicarbonate aqueous solution or an oxalic acid aqueous solution are mixed with each other to obtain the composite salt precipitates containing cerium, zirconium and the hafnium. The composite salt precipitates are calcined at 300–1000°C to obtain the primary composite oxide. The primary composite oxide is charged into a vacuum heating oven, heated for removing impurities, reduced with H₂, CO, etc., at a high temperature, and subsequently subjected to a heating oxidation treatment using an oxidizing gas to obtain the composite oxide containing 4.99–98.99wt.% of cerium oxide, 1–95wt.% of zirconium oxide, and 0.01–20 wt.% of hafnium oxide, having a &phiiv; phase as the crystal phase and having an oxygen-absorbing and releasing ability of ≥10μmol/g at 400–700°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3505235

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The multiple oxide with which it is a multiple oxide containing cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium, and this multiple oxide has phi' phase as a crystal phase, and has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C including 4.99 - 98.99 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidation hafniums.

[Claim 2] The multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability according to claim 1 to which said multiple oxide is characterized by including the rare earth metal oxides or such mixture other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidization copper, an aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium further.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the multiple oxide of the new gestalt which has the oxygen uptake and emission ability which is available to the catalyst for exhaust gas clarification, functional ceramics, etc., and was especially excellent in them.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, improvement of the rate of purification to HC/CO/NOx which is an exhaust gas component etc. is performed using the property of the cerium oxide of cerium oxide being used in large quantities as the catalyst for exhaust gas clarification, ceramics, etc., for example, carrying out oxygen uptake under an oxidizing atmosphere in the catalyst field, and carrying out oxygen emission under reducing atmosphere. Moreover, in the ceramic field, it is used for conductive ceramics, such as a solid electrolyte, etc. as mixture with other elements, and a compound using the property of said cerium oxide. As the method of preparation of such conventional cerium oxide, oxalic acid or ammonium bicarbonate is added in the nitrate solution or chloride solution of a cerium, and the method of washing, drying and calcinating the settling obtained a ** exception etc. is learned, for example.

[0003] However, although the multiple oxide which uses as a principal component the conventional cerium oxide manufactured by said approach etc. has oxygen uptake and emission ability, it cannot perform sufficient oxygen uptake and emission in 400-700 degrees C, and has the fault of the engine performance falling after the heating at high temperature beyond it.

[0004] By the way, the cerium and zirconium multiple oxide (JP,5-105428,A) which have hyperoxia absorption / emission ability are known conventionally. When these crystal structures are investigated in a detail in the example of a comparison mentioned later, it has become clear that it is the mixed phase of CaF₂ tectofacies, a h-terragonal phase (h-tetragonal system), and a monoclinic phase (monoclinic system) (refer to drawing 6). On the other hand, phi phase of tetragonal is known as a crystal phase (V. Longo and D. Minichelli: J. Amer. Ceramic Soc., 56 (1973), 600.-Duran, M Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado and C. Pascual: J. Materials Sci., 25 (1990), 5001.). It is reported that this phase will not be generated without annealing several months by 993K, and the h-tetragonal phase of tales doses and CaF₂ tectofacies contain in generated phi phase. Moreover, in this reference, it is supposed that this phi phase is decomposed at an elevated temperature. That is, the multiple oxide in which various hyperoxia absorption / emission ability is shown is studied by the difference of the crystal structure, and development of the multiple oxide in which current, and also the outstanding oxygen uptake and emission ability are shown is desired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the new multiple oxide which has outstanding oxygen uptake and emission ability, and has phi' phase as a crystal phase including cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium.

[0006]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is a multiple oxide containing cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium, and the multiple oxide with which this multiple oxide has phi' phase as a crystal phase, and has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C including 4.99 - 98.99 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidation hafniums is offered.

[0007] This invention is further explained to a detail below. The multiple oxide (a multiple oxide A is called below) which has the oxygen uptake and emission ability of this invention contains 4.99 - 98.99 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of

oxidation hafniums as an indispensable component. Under the present circumstances, the content rate of each component cannot fully demonstrate the desired engine performance, when [said] out of range. Furthermore, other metallic oxides, such as rare earth metal oxides other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidization copper, an aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium or such mixture, can also be made to contain in addition to said indispensable component. As for the content rate of other metallic oxides, it is desirable that it is 0 - 10 % of the weight to the total weight of a multiple oxide A.

[0008] The multiple oxide A of this invention has the oxygen uptake and emission ability more than 150micromol/g preferably more than 100micromol/g in a 400-700-degree C temperature requirement. Such oxygen uptake and emission ability are tetravalence at the time of manufacture, and by heating under reduction of the hydrogen air-current middle class, the valence of the cerium in a multiple oxide A serves as trivalent, and produces it by this valence change. Moreover, the zirconium and hafnium to contain are a component which promotes the oxygen uptake and emission ability of a cerium, and the valence is fixed at tetravalence.

[0009] Moreover, the multiple oxide A of this invention has phi' phase which is the new crystal structure which is not reported until now. This phi' phase is having structure of being twice [about] the lattice constant of this which combined eight units of CaF₂ structure, and is a crystal phase which shows a peak to the field (222), the field (400), the field (331), the field (333), the field (511), the field (440), field (622), and (444) field of the X diffraction pattern computed by count. However, in identification of this phi' phase, the peak of said X diffraction Fig. (331) side, a field (333), and (511) a field is small by presentation, and when the sensibility of an X diffraction is weak, the peak of these fields may not appear. However, it can identify at other big peaks irrespective of existence of these peaks. Although phi phase of the above-mentioned tetragonal is known as a similar phase, when this phi phase compares drawing 3 which shows the X diffraction pattern taken out with the count mentioned later and a measurement result, and the X diffraction Fig. of drawing 4 shows that phi' phase is an unusual appearance. In short, the multiple oxide A of this invention is a multiple oxide which is not known conventionally which has such a new phi' phase.

[0010] In order to prepare the multiple oxide A of this invention, after obtaining the first multiple oxide first, it can obtain by the approach of performing heating reduction processing and heating oxidation treatment etc.

[0011] for obtaining said first multiple oxide -- for example, cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion -- further -- the need -- responding -- said -- others -- the solution containing the metallic element ion which constitutes a metallic oxide, an aqueous ammonia solution and an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution is mixed, and a cerium, a zirconium, and hafnium content compound salt settling are prepared first. The solution containing this cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion can be obtained by the approach of mixing for example, a cerium-nitrate water solution and a hafnium content zirconium nitrate water solution etc. Moreover, the solution which contains titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, iron ion, aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, calcium ion, strontium ion, barium ion, other rare earth metal ion other than a cerium, or these mixed ion if needed in this case is also mixable.

[0012] The concentration of the solution containing said cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion The oxide conversion of each ion are carried out. Preferably 30-200g/l. It is the range of 50-100g/l. especially preferably. Moreover, cerium ion, The blending ratio of coal of zirconium ion and hafnium ion, and other metal ions that carry out addition mixing if needed further converts each ion by the weight ratio as an oxide, and is 4.99-98.99:1-95:0.01-20:0-10.

[0013] Furthermore, in the case of an aqueous ammonia solution, in the case of 1-1.5N, and an ammonium bicarbonate water solution, 1-2 Ns, when 50-200g /of concentration of the solution mixed in the solution containing said cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion is [l.] 100-150g [l.] /and an oxalic acid water solution especially preferably preferably, it is [l.] the range of 50-60g/l. especially preferably 50-100g /especially preferably preferably. Moreover, the mixed rate with the solution containing said cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion, an aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution is a weight ratio, respectively, and 1:1-1:10 are desirable. Under the present circumstances, the compound salt settling obtained are for example, a compound hydroxide, a compound carbonate, etc.

[0014] Subsequently, the first multiple oxide can be obtained by calcinating preferably 300 degrees C or more of said compound salt settling in 300-1000 degrees C for 1 to 10 hours. Moreover, after hydrothermal processing etc. carries out compound salt settling beforehand, said baking process can also be performed.

This hydrothermal processing can usually be carried out with an autoclave etc., and it is desirable for the temperature in that case to be 100-135 degrees C, and for the range of the processing time to be 0.5 - 1 hour.

[0015] Moreover, the first multiple oxide can be obtained also by the following approach. concrete -- for example, cerium oxide, a zirconium dioxide, an oxidation hafnium or a hafnium content zirconium dioxide, and the need -- responding -- said -- others -- it is a weight ratio, the metallic oxides 0-10 besides cerium oxide 4.99-98.99:zirconium dioxide 1 - 95:oxidization hafnium 0.01-20: come out of a metallic oxide comparatively, and it mixes to homogeneity after weighing capacity. It is desirable to use the usual ball mill etc. for mixing. Next, with a pressing machine, preferably, by the pressure of 200-1000kg/cm², it is 700-1500 degrees C after pressing, and heating sintering of the oxide mixed to homogeneity is carried out for 1 to 10 hours at a pellet type. Subsequently, a sintered compact can be taken out and the first multiple oxide can also be obtained by the approach of pulverizing to 1.0-100 micrometers preferably with grinders, such as a ball mill, etc.

[0016] Then, although heating reduction processing of said first multiple oxide is carried out, before performing this heating reduction processing, it is desirable to remove the impurity adhering to the first multiple oxide. Removal of this impurity can load a vacuum heating furnace for example, with the first multiple oxide, can introduce oxygen gas etc. after vacuum suction, and can be performed by the approach of holding in 200-1000 degrees C for 0.5 to 10 hours preferably etc.

[0017] Said heating reduction processing loads a vacuum heating furnace with the first multiple oxide first, for example, after vacuum suction, can be introduced and filled up with reduction gases, such as hydrogen and a carbon monoxide, and can be performed by the approach of heating 600-1000 degrees C preferably in a reduction gas ambient atmosphere for 0.5 to 10 hours etc. Under the present circumstances, a reduction gas can also be made to flow if needed at the time of heating. The reduction gas to be used may be diluted with inert gas. As for the reduction gas concentration in the case of diluting with inert gas, it is desirable that it is 1% or more. Moreover, reducing agents, such as carbon powder, can be mixed to said first multiple oxide, and heating reduction processing can be performed by the approach of being 800-1300 degrees C preferably, and heat-treating for 1 to 10 hours etc. Under the present circumstances, as for the amount of mixing of said reducing agent, it is desirable that it is the range of the one to 1.5 time equivalent to the amount of ceriums in the first multiple oxide.

[0018] Subsequently, the multiple oxide which has phi' phase of this invention can be obtained by performing heating oxidation treatment after said reduction heat-treatment termination. After said heating reduction processing, preferably, this heating oxidation treatment performs vacuum suction again, removes the reduction gas which remains, subsequently, can introduce oxidation gases, such as air or oxygen gas, and can perform it by the approach of heating for 0.5 to 10 hours etc. 600-850 degrees C in an oxidation gas ambient atmosphere. Under the present circumstances, an oxidation gas can also be made to flow if needed at the time of heating. Said heating reduction processing and heating oxidation treatment are also repeatable 2 to 3 times.

[0019]

[Effect of the Invention] Since the multiple oxide A of this invention has phi' phase new as a crystal phase including cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium as an indispensable component, in a 400-700-degree C temperature requirement, the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g are shown. Therefore, it replaces with conventional cerium oxide and a cerium, and a zirconium multiple oxide, and is very useful in the catalyst field and the functional-ceramics field.

[0020]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain to a detail further, this invention is not limited to these.

[0021]

[Example 1] In 97ml of cerium-nitrate water solutions with a cerium oxide concentration of 300g /l.] which dissolved in water and prepared the high grade cerium-nitrate solution (triple-purpose metal industrial-stock type firm make: 99.9% of purity) 55ml of zirconium-nitrate water solutions of 25 % of the weight of zirconium dioxide concentration which dissolved in water and prepared the zirconium-nitrate solution (the rare-element [first] incorporated company make: 99.9% of purity), 24ml of nitric-acid hafnium water solutions with an oxidation hafnium concentration of 10g /l.] which dissolved in water and prepared the nitric-acid hafnium (the Wako Pure Chem Industries make: 97% of purity) is mixed. Ce:Zr:Hf=89.7: It is 10:0.3 (weight ratio) and cerium ion with a multiple oxide concentration of 50g /l.], zirconium ion, and a hafnium ion content solution were prepared. Subsequently, in 1l. of obtained solutions,

addition mixing of the 11. of the 150g [1.] ammonium bicarbonate water solutions prepared independently was carried out, and the settling of a cerium, a zirconium, and a hafnium content compound carbonate were obtained. The obtained compound carbonate was calcined at 300 degrees C for 5 hours, and a cerium, a zirconium, and the 50g of the hafnium content first multiple oxides were obtained.

[0022] The vacuum heating furnace was loaded with this first multiple oxide, and after vacuum suction, pure oxygen gas was introduced, it heated at 900 degrees C, and the impurity which held for 1 hour and has adhered was removed. After making the temperature lower to 100 degrees C after that, performing vacuum suction and carrying out degasifying of the oxygen gas, 10% hydrogen gas of argon gas dilution was introduced, and was heated 1000 degrees C for 5 hours. Subsequently, the temperature was lowered at 600 degrees C, oxygen gas was introduced after vacuum suction, it heated at 600 degrees C for 5 hours, and the multiple oxide was compounded. Oxygen uptake and an emission ability property were measured using the electrochemical oxygen-pumping type closed circuit oxygen analyzer shown in "detection of the phase change of the praseodymium oxide thin film by the closed circuit oxygen tools of analysis using a solid electrolyte" (Shinya Yao, Zensaku Yukitsuka: electrochemistry (electrochemistry association magazine) 61, No.2, P262 (1993)) in the obtained multiple oxide. A result is shown in drawing 1. The value which read the amount of oxygen absorption/emission in drawing 1 is shown in Table 1. Moreover, when X-ray diffractometer (Shimadzu Corp. make) performed diffraction of the crystal structure, it has checked having phi' phase. The result is shown in drawing 2. Furthermore, when the presentation of the obtained multiple oxide was measured, they were 58.2 % of the weight of cerium oxide, 41.3 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.5 % of the weight of oxidation hafniums.

[0023]

[Example 2] Except having replaced the loadings of each raw material with so that it might become 48.1 % of the weight of cerium oxide, 51.3 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.6 % of the weight of oxidation hafniums about the presentation of a multiple oxide, it processed like the example 1, the multiple oxide was obtained, and each measurement was performed. A result is shown in drawing 1, drawing 2, and Table 1 like an example 1.

[0024]

[Example 3] It processed after mixing with the ball mill, 21.4g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 99.9% of purity) of cerium oxide and 28.6g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 98.83 % of the weight of zirconium dioxide purity) of zirconium dioxides containing 1.17 % of the weight of oxidation hafniums were processed with the moulding pressure of 500kg/cm² with the pressing machine, and it sintered at 1500 degrees C among [after fabricating a pellet] atmospheric air for 5 hours. The ball mill ground this pellet and the first multiple oxide was obtained. Next, like the example 1, the vacuum heating furnace was loaded, pure oxygen gas was introduced after vacuum suction, and it heated at 900 degrees C, and held for 1 hour, and the adhering impurity was removed. The temperature was made to lower to 100 degrees C after that, and after vacuum suction, after carrying out degasifying of the oxygen gas, 10% hydrogen gas of argon gas dilution was introduced, and was heated 1000 degrees C for 5 hours. Subsequently, the temperature was lowered at 600 degrees C, oxygen gas was introduced after vacuum suction, and 600 degrees C of multiple oxides were compounded by heating for 5 hours.

[0025] The oxygen absorption/emission property was measured like [multiple oxide / which was obtained] the example 1. A result is shown in drawing 1. The amount of oxygen absorption/emission was read in drawing 1. The result is shown in Table 1. Moreover, phi' phase was checked when diffraction of the crystal structure was performed like the example 1. A result is shown in drawing 2. The presentations of the obtained multiple oxide were 42.8 % of the weight of cerium oxide, 56.5 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.7 % of the weight of oxidation hafniums.

[0026]

[Example 4] Except having replaced the loadings of each raw material with so that it might become 25.8 % of the weight of cerium oxide, 73.3 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.9 % of the weight of oxidation hafniums about the presentation of a multiple oxide, it processed like the example 3, the multiple oxide was obtained, and each measurement was performed. A result is shown in drawing 1, drawing 2, and Table 1 like an example 3.

[0027]

[Example 5] 68ml of zirconium-nitrate content water solutions of 25 % of the weight of zirconium dioxide concentration which dissolved in water and prepared 79ml of cerium-nitrate water solutions prepared in the example 1, and the zirconium-nitrate content solution which contains a hafnium 1.17% of the weight to the zirconium whole quantity, 8ml of nitric-acid yttrium water solutions with a yttrium oxide concentration of

100g [/l.] which dissolved in water and prepared the nitric-acid yttrium (triple-purpose metal industrial-stock type firm make: 99.9% of purity) is mixed. Ce:Zr:Hf:Y=49.9: It is 47.8:0.7:1.6 (weight ratio), and the cerium ion made into the multiple oxide concentration of 50g/l., zirconium ion, hafnium ion, and an yttrium ion content solution were prepared. Subsequently, it carried out like the example 1 and the 50g of the first multiple oxides was obtained.

[0028] The vacuum heating furnace was loaded with this first multiple oxide, pure oxygen gas was introduced after vacuum suction, and it heated at 900 degrees C, and held for 1 hour, and the adhering impurity was removed. After making the temperature lower to 100 degrees C after that, performing vacuum suction and carrying out degasifying of the oxygen gas, 10% hydrogen gas of argon gas dilution was introduced, and was heated 900 degrees C for 5 hours. Subsequently, vacuum suction was lowered the temperature and carried out to 600 degrees C, oxygen gas was introduced, it heated for 5 hours and 600 degrees C of multiple oxides were compounded.

[0029] The oxygen absorption/emission property was measured like [multiple oxide / which was obtained] the example 1. A result is shown in Table 1. Moreover, phi' phase was checked when diffraction of the crystal structure was performed like the example 1. Moreover, the presentations of a multiple oxide were 47.6 % of the weight of cerium oxide, 50.2 % of the weight of zirconium dioxides, 0.6 % of the weight of oxidation hafniums, and 1.6 % of the weight of yttrium oxide.

[0030]

[Example 6] It sintered after mixing with the ball mill, and 0.4g (99.9% of purity) of general marketing calcium oxides was sintered at 1500 degrees C among [after fabricating a pellet] atmospheric air as moulding pressure of 500kg/cm² for 5 hours with the pressing machine with 24.0g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 99.9% of purity) of cerium oxide, and 25.6g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 98.83 % of the weight of zirconium dioxide purity) of zirconium dioxides which contain an oxidization hafnium 1.17% of the weight. The ball mill ground this pellet and the first multiple oxide was obtained. Next, like the example 1, the vacuum heating furnace was loaded, after vacuum suction, pure oxygen gas was heated at installation and 900 degrees C, it held for 1 hour, and the adhering impurity was removed. After making the temperature lower to 100 degrees C after that, performing vacuum suction and carrying out degasifying of the oxygen gas, 10% hydrogen gas of argon gas dilution was introduced, and was heated 1000 degrees C for 5 hours. Subsequently, the temperature was lowered at 600 degrees C and oxygen gas was introduced after vacuum suction, it heated for 5 hours and 600 degrees C of multiple oxides were compounded.

[0031] About the obtained multiple oxide, the oxygen absorption/emission property was measured like the example 1. A result is shown in Table 1. Moreover, phi' phase was checked when diffraction of the crystal structure was performed like the example 1. A result is shown in drawing 3. As a comparison, when the X diffraction was performed about the first multiple oxide, phi' phase was not checked but phi phase was checked. The result is shown in drawing 4. By comparing drawing 3 and drawing 4 shows that phi' phase of phi phase is an unusual appearance. Furthermore, the presentations of the obtained multiple oxide were 48.0 % of the weight of cerium oxide, 50.6 % of the weight of zirconium dioxides, 0.6 % of the weight of oxidation hafniums, and 0.8 % of the weight of calcium oxides.

[0032]

[The examples 1 and 2 of a comparison] Measurement of an X diffraction and an oxygen absorption/emission ability property was performed like the example 1 to what did not perform heating reduction processing and heating oxidation treatment to the first multiple oxide prepared in the examples 1 and 2. A result is shown in drawing 5, drawing 6, and Table 1, respectively.

[0033]

[The examples 3 and 4 of a comparison] Measurement of an X diffraction, and an oxygen uptake and an emission ability property was performed like the example 3 to what did not perform heating reduction processing and heating oxidation treatment to the first multiple oxide prepared in the examples 3 and 4. A result is shown in drawing 5, drawing 6, and Table 1, respectively.

[0034]

[Table 1]

	組成(酸素物質量%)					酸素吸放出能 酸素μmol/g
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	
実施例 1	58.16	41.35	0.49	—	—	1.112
" 2	48.10	51.30	0.60	—	—	1.073
" 3	42.81	56.52	0.67	—	—	1.009
" 4	25.79	73.35	0.86	—	—	538
" 5	47.63	50.20	0.59	—	1.58	1.053
" 6	48.02	50.60	0.59	0.79	—	1.071
比較例 1	58.16	41.35	0.49	—	—	463
" 2	48.10	51.30	0.60	—	—	555
" 3	42.81	56.52	0.67	—	—	516
" 4	25.79	73.35	0.86	—	—	408

[Translation done.]

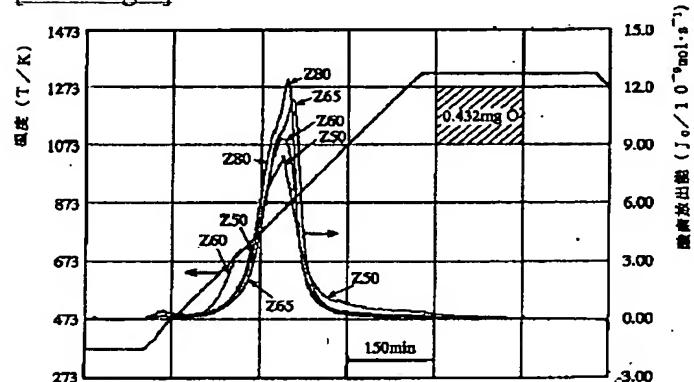
* NOTICES *

JPO and NCIPD are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

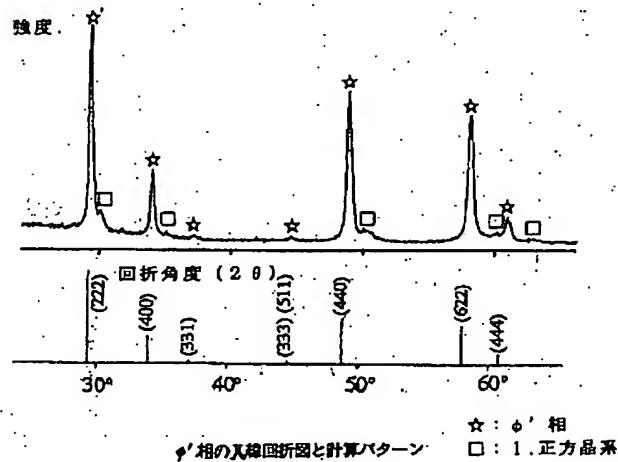
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

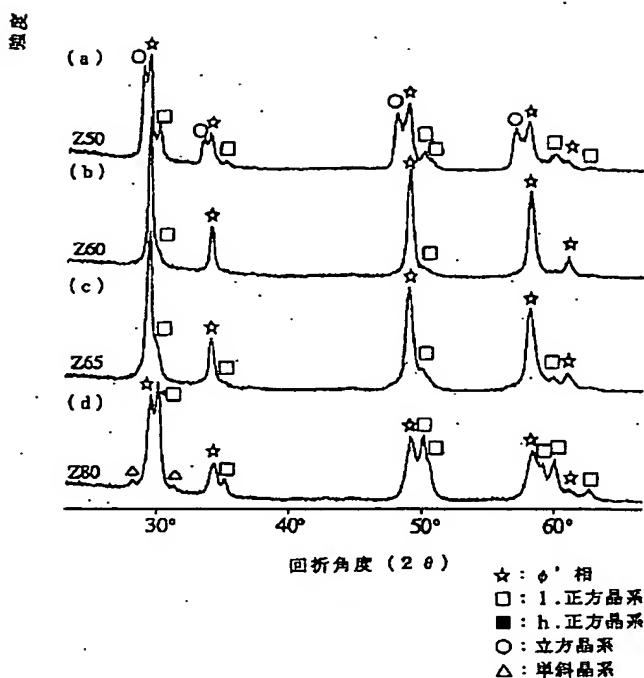
[Drawing 1]



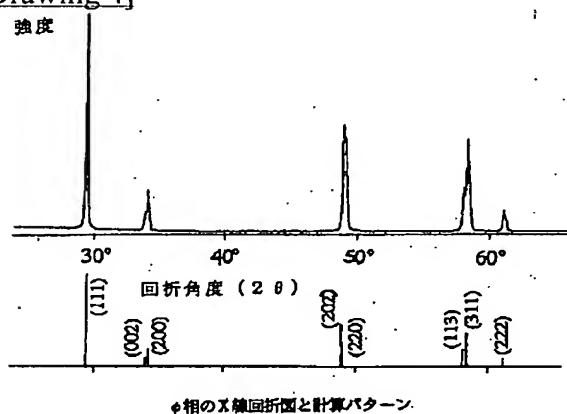
[Drawing 3]



[Drawing 2]

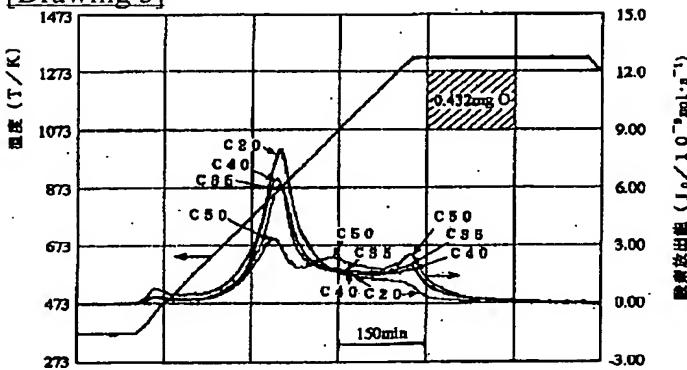


[Drawing 4]

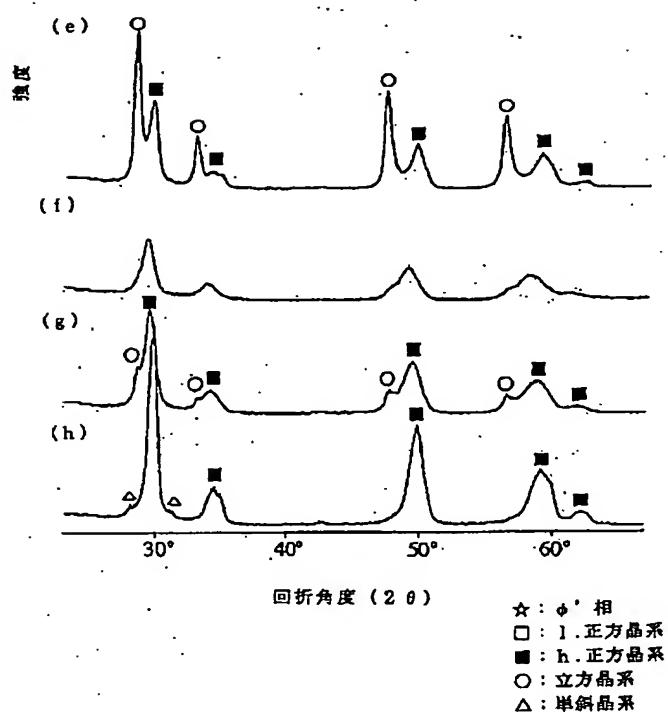


φ相のX線回折図と計算パターン。

[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

----- [a procedure revision]

[Filing Date] October 12, Heisei 7

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim 2

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim 2] The multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability according to claim 1 to which said multiple oxide is characterized by including the rare earth metal oxides or such mixture other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidization copper, ferrous oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium further.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0004

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0004] By the way, the cerium and zirconium multiple oxide (JP,5-105428,A) which have hyperoxia absorption / emission ability are known conventionally. When these crystal structures are investigated in a detail in the example of a comparison mentioned later, it has become clear that it is the mixed phase of CaF₂ tectofacies, a h-tetragonal phase (h-tetragonal system), and a monoclinic phase (monoclinic system) (refer to drawing 6.). On the other hand, phi phase of tetragonal is known as a crystal phase (V. Longo and D. Minichelli: J. Amer. Ceramic Soc., 56 (1973), 600.- Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado and C. Pascual: J. Materials Sci., 25 (1990), 5001.). It is reported that this phase will not be generated without annealing several months by 993K, and the h-tetragonal phase of tales doses and CaF₂ tectofacies contain in generated phi phase. Moreover, in this reference, it is supposed that this phi phase is decomposed at an elevated temperature. That is, the multiple oxide in which various hyperoxia absorption / emission ability is shown is studied by the difference of the crystal structure, and development of the multiple oxide in which current, and also the outstanding oxygen uptake and emission ability are shown is desired.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0007

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0007] This invention is further explained to a detail below. The multiple oxide (a multiple oxide A is called below) which has the oxygen uptake and emission ability of this invention contains 4.99 - 98.99 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidation hafniums as an indispensable component. Under the present circumstances, the content rate of each component cannot fully demonstrate the desired engine performance, when [said] out of range. Furthermore, other metallic oxides, such as rare earth metal oxides other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidization copper, ferrous oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium or such mixture, can also be made to contain in addition to said indispensable component. As for the content rate of other

metallic oxides, it is desirable that it is 0 - 10 % of the weight to the total weight of a multiple oxide A.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0034

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0034]

[Table 1]

	組成 (酸化物重量%)					酸素吸放出能 酸素 $\mu\text{mol/g}$
	C e	Z r	H f	C a	Y	
実施例 1	58.16	41.35	0.49	—	—	1 1 1 2
実施例 2	48.10	51.30	0.60	—	—	1 0 7 3
実施例 3	42.81	56.52	0.67	—	—	1 0 0 9
実施例 4	25.79	73.35	0.86	—	—	6 3 8
実施例 5	47.63	50.20	0.59	—	1.58	1 0 5 3
実施例 6	48.02	50.60	0.59	0.79	—	1 0 7 1
比較例 1	58.16	41.35	0.49	—	—	4 6 3
比較例 2	48.10	51.30	0.60	—	—	6 5 5
比較例 3	42.81	56.52	0.67	—	—	5 1 6
比較例 4	25.79	73.35	0.86	—	—	4 0 8

[Translation done.]